

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-278483  
(43)Date of publication of application : 28.10.1997

(51)Int.Cl. C03C 8/24  
C03C 8/02  
C03C 8/04  
C03C 8/06

(21)Application number : 08-110220 (71)Applicant : NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD  
(22)Date of filing : 05.04.1996 (72)Inventor : YAMANAKA TOSHIRO

## (54) BISMUTH BASED GLASS COMPOSITION

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a glass composition capable of firing at  $650^{\circ}\text{C}$  and usable for bonding, sealing, covering or the like free from the fear of causing environmental problems or lowering electrical insulating property since  $\text{PbO}$  is not contained.

SOLUTION: This bismuth based glass has a composition contg., by weight, of 20-80%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 5-35%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 0-35%  $\text{BaO}$ , 0-30%  $\text{SrO}$ , 5-40%  $\text{BaO}+\text{SrO}$ , 0-9%  $\text{ZnO}$ , 0-10%  $\text{CaO}$ , 0-5%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 0-10%  $\text{CuO}$ , 0.1-20%  $\text{ZnO}+\text{CaO}+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{CuO}$ , 0-8%  $\text{SiO}_2$ , 0-5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0-5%  $\text{Cs}_2\text{O}$  and 0-5%  $\text{F}_2$  and contains substantially no  $\text{PbO}$ , and a refractory filler is added, at need.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.04.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-278483

(43) 公開日 平成9年(1997)10月28日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C	8/24		C 0 3 C	8/24
	8/02			8/02
	8/04			8/04
	8/06			8/06

審査請求 未請求 請求項の数 1 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-110220

(22) 出願日 平成8年(1996)4月5日

(71) 出願人 000232243

日本電気硝子株式会社

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号

(72) 発明者 山中 俊郎

滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内

(54) 【発明の名称】 ビスマス系ガラス組成物

(57) 【要約】

【課題】 650℃以下の温度で焼成が可能であるとともに、PbOを含有しないために環境問題が生じたり、電気絶縁性が低下する恐れがない接着、封着、被覆等に使用可能なガラス組成物を提供する。

【解決手段】 重量百分率でBi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20～80%、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 5～35%、BaO 0～35%、SrO 0～30%、BaO+SrO 5～40%、ZnO 0～9%、CaO 0～10%、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0～5%、CuO 0～10%、ZnO+CaO+Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+CuO 0.1～20%、SiO<sub>2</sub> 0～8%、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0～5%、Cs<sub>2</sub>O 0～5%、F<sub>2</sub> 0～5%の組成を有し、本質的にPbOを含有しないことを特徴とする。また必要に応じて耐火性フィラーを添加する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量百分率で  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  20～80%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  5～35%、 $\text{BaO}$  0～35%、 $\text{SrO}$  0～30%、 $\text{BaO}+\text{SrO}$  5～40%、 $\text{ZnO}$  0～9%、 $\text{CaO}$  0～10%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0～5%、 $\text{CuO}$  0～10%、 $\text{ZnO}+\text{CaO}+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{CuO}$  0.1～20%、 $\text{SiO}_2$  0～8%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0～5%、 $\text{Cs}_2\text{O}$  0～5%、 $\text{F}_2$  0～5%の組成を有し、本質的に  $\text{PbO}$  を含有しないことを特徴とするビスマス系ガラス組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は電子部品の接着、封着、被覆等に好適なビスマス系ガラス組成物に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来から電子部品の接着や封着材料として、或いは電子部品に形成された電極や抵抗体の保護や絶縁のための被覆材料としてガラスが用いられている。

【0003】 これらのガラスは、その用途に応じて化学耐久性、機械的強度、流動性、電気絶縁性等種々の特性が要求されるが、何れの用途にも共通する特性として、低温で焼成可能であることが挙げられる。それゆえ何れの用途においても、ガラスの融点を下げる効果が極めて大きい  $\text{PbO}$  を多量に含有した低融点ガラスが広く用いられている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら最近、 $\text{PbO}$  含有ガラスに対して環境上の問題が指摘されており、 $\text{PbO}$  を含まないガラスに置換することが望まれている。また  $\text{PbO}$  を多量に含有するガラスを用いて電気絶縁膜を形成すると、 $\text{Pb}^{2+}$  イオンが拡散して電気絶縁性が低下し易いという不都合もある。

【0005】 本発明は上記事情に鑑みなされたものであり、650℃以下の温度で焼成が可能であるとともに、 $\text{PbO}$  を含有しないために環境問題が生じたり、電気絶縁性が低下する恐れがないガラス組成物を提供することを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明のビスマス系ガラス組成物は、重量百分率で  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  20～80%、 $\text{B}_2\text{O}_3$  5～35%、 $\text{BaO}$  0～35%、 $\text{SrO}$  0～30%、 $\text{BaO}+\text{SrO}$  5～40%、 $\text{ZnO}$  0～9%、 $\text{CaO}$  0～10%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0～5%、 $\text{CuO}$  0～10%、 $\text{ZnO}+\text{CaO}+\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{CuO}$  0.1～20%、 $\text{SiO}_2$  0～8%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  0～5%、 $\text{Cs}_2\text{O}$  0～5%、 $\text{F}_2$  0～5%の組成を有し、本質的に  $\text{PbO}$  を含有しないことを特徴とする。

## 【0007】

【作用】 本発明のビスマス系ガラス組成物の組成を上記のように限定した理由は次のとおりである。

【0008】  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  はガラスの軟化点を下げるための主要成分であり、その含有量は20～80%、好ましくは40～75%である。 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  の含有量が20%より少ないと軟化点が高くなり過ぎて650℃以下で焼成できなくなり、80%より多いと熱膨張係数が大きくなり過ぎて好ましくない。

【0009】  $\text{B}_2\text{O}_3$  はガラス形成成分として必須であり、その含有量は5～35%、好ましくは7～25%である。 $\text{B}_2\text{O}_3$  の含有量が5%より少ないとガラスが不安定になって失透し易くなる。また失透を生じない場合でも、焼成時に結晶の析出速度が極めて大きく、接着、封着、被覆等の作業に必要な流動性が得られない。一方、 $\text{B}_2\text{O}_3$  が35%より多くなるとガラスの粘性が高くなり過ぎて650℃以下の温度で焼成が困難になる。

【0010】  $\text{BaO}$  と  $\text{SrO}$  はガラスの安定化に大きな効果があり、これらを含量で5～40%、好ましくは7～30%含有する。これらの成分の含量が5%より少ないとその効果がなく、一方、40%より多くなると逆に安定なガラスが得られなくなる。また  $\text{BaO}$  の含有量は0～35%、好ましくは0～25%、 $\text{SrO}$  の含有量は0～30%、好ましくは0～20%である。 $\text{BaO}$  及び  $\text{SrO}$  がそれぞれその範囲を超えると安定なガラスが得られなくなる。

【0011】  $\text{ZnO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  及び  $\text{CuO}$  は何れもガラスを安定化させるための成分であり、その含有量は含量で0.1～20%、好ましくは1～15%である。これらの成分が含量で0.1%より少ないとその効果がなく、20%より多いと逆にガラスが不安定になる。また  $\text{ZnO}$  の含有量は0～9%、好ましくは0.1～9%、 $\text{CaO}$  の含有量は0～10%、好ましくは0～5%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  の含有量は0～5%、好ましくは0～4%、 $\text{CuO}$  の含有量は0～10%、好ましくは0～5%である。各成分の含有量が上記範囲を超えると逆に安定なガラスが得られなくなる。

【0012】  $\text{SiO}_2$  及び  $\text{Al}_2\text{O}_3$  は何れもガラスをより安定化させるために含有させる成分であり、 $\text{SiO}_2$  の含有量は0～8%、好ましくは0～5%、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  の含有量は0～5%、好ましくは0～4%である。これらの成分が上記範囲を超えるとガラスの粘性が高くなり過ぎたり、失透し易くなって好ましくない。

【0013】  $\text{Cs}_2\text{O}$  と  $\text{F}_2$  はガラスをより低粘性化する成分であり、 $\text{Cs}_2\text{O}$  の含有量は0～5%、好ましくは0～3%、 $\text{F}_2$  の含有量は0～5%、好ましくは0～2%である。これらの成分が上記範囲を超えるとガラスの化学耐久性が低下する。

【0014】 なお上記成分以外にも、ガラスの粘性や熱膨張係数の調整のために、 $\text{MgO}$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MoO}_3$ 、 $\text{WO}_3$

、 $\text{Ag}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 等を5%以下添加することが可能である。

【0015】以上の組成を有するガラスは、ガラス転移点が約500℃以下であり、良好な流動性を示す非結晶性又は結晶性のガラスである。また30～300℃における熱膨張係数が約 $80 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以上であり、これと適合する高膨張材料を650℃以下の温度で接着、封着又は被覆することが可能である。

【0016】一方、熱膨張係数の適合しない材料の接着、封着又は被覆を行う場合、対象物との熱膨張係数差を是正するために、耐火性フィラーを混合して使用することが可能である。また機械的強度が不足する場合も耐火性フィラーを混合して使用することができる。

【0017】耐火性フィラーを混合する場合、その混合割合はガラス45～95体積%と耐火性フィラー55～5体積%であることが好ましい。両者の割合をこのように限定した理由は、耐火性フィラーが5体積%より少ないとその効果がなく、55体積%より多くなると流動性が悪くなるためである。

【0018】耐火性フィラーとしては、チタン酸鉛系セ

ラミック、ウイレマイト系セラミック、 $\beta$ -ユークリプタイト、コーディエライト、ジルコン系セラミック、酸化錫系セラミック、ムライト、石英ガラス、アルミナ等の粉末を単独、或は組み合わせて使用することが好ましい。

【0019】なお本発明のビスマス系ガラス組成物の具体的な用途としては、①蛍光表示管—パッケージの封着、絶縁層の形成、②プラズマディスプレイ—パネルの気密封着、絶縁層や誘電体層の形成、バリアリブの形成、③磁気ヘッド—コア同士又はコアとスライダーの封着、等が挙げられる。また使用時の形態は特に制限はなく、粉末状、板状、棒状等、その用途に応じて種々の形態に成形して使用すればよい。

【0020】

【実施例】以下、本発明のビスマス系低融点ガラス組成物を実施例に基づいて詳細に説明する。

【0021】表1及び表2は、本発明の実施例（試料No. 1～12）を示すものである。

【0022】

【表1】

試料No.		1	2	3	4	5	6	7	8	9
ガラス組成 (重量%)	$\text{Bi}_2\text{O}_3$	73	67	60	70	67	70	70	40	65
	$\text{B}_2\text{O}_3$	10	10	20	10	15	10	8	24	10
	$\text{BaO}$	8	14	11	14	—	10	14	20	—
	$\text{SrO}$	—	3	—	—	14	2	—	6	12
	$\text{ZnO}$	8	4	6	6	2	6	6	6	8
	$\text{CaO}$	—	—	3	—	—	—	—	4	—
	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	—	—	—	—	—	—	2	—	—
	$\text{CuO}$	—	2	—	—	2	—	—	—	—
	$\text{SiO}_2$	—	—	—	—	—	—	—	—	5
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	$\text{Cs}_2\text{O}$	—	—	—	—	—	2	—	—	—
	$\text{F}_2$	—	—	—	—	—	—	—	—	—
ガラス転移点 (℃)		370	390	504	374	450	370	372	500	498
熱膨張係数 ( $\times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ) [30~300℃]		114	110	80	112	90	118	110	91	92
焼成温度 (℃)		480	500	660	430	600	510	490	650	640
結晶性又は非結晶性		非結晶性	非結晶性	非結晶性	非結晶性	結晶性	非結晶性	非結晶性	非結晶性	非結晶性

【0023】

【表2】

試料No		10	11	12
ガラス組成 (重量%)	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47	70	40
	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	8	24
	BaO	28	14	19
	SrO	—	—	6
	ZnO	—	8	6
	CaO	—	—	4
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—
	CuO	6	—	—
	SiO <sub>2</sub>	—	—	—
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	2	—
	Cs <sub>2</sub> O	—	—	—
	F <sub>2</sub>	—	—	1
ガラス転移点 (°C)		452	371	485
熱膨張係数 ( $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ ) [30~300°C]		92	95	95
焼成温度 (°C)		600	500	835
結晶性又は非結晶性		結晶性	結晶性	非結晶性

【0024】表の各試料は次のようにして調製した。

【0025】まず表に示したガラス組成となるように各種酸化物、炭酸塩等を調合したガラスバッチを準備し、これを白金坩堝に入れて900~1100°Cで2時間溶融した後、溶融ガラスをステンレス製の金型に流しだし成形した。得られた各試料について、ガラス転移点、30~300°Cにおける熱膨張係数、焼成温度、及び結晶

性か非結晶性かを評価した。結果を表に示す。

【0026】表から明らかなように、No. 1~12の各試料は、ガラス転移点が370~504°C、30~300°Cの温度範囲における熱膨張係数が80~118 $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であり、焼成温度が650°C以下であった。また試料No. 1~4、No. 6~9、及びNo. 12は非結晶性、No. 5、No. 10及びNo. 11は結晶性であった。

【0027】なお転移点は示差熱分析装置(DTA)により求めた。熱膨張係数は、成形したガラス体を直径4mm、長さ40mmの円柱状に研磨加工し、押し棒式熱膨張係数測定装置を用いて測定した。焼成温度は、次のようにして求めた。まずガラス体を粉碎してガラス粉末を得、ガラスの真比重に相当する重量のガラス粉末を金型を用いて外径20mm、高さ約5mmのボタン状に加圧成形した。次いでこのボタンを板ガラスの上に載せて電気炉に入れ、10°C/分の速度で昇温し、種々の温度で10分間保持した。このようにして得られたボタンの外径が21~22mmの範囲にある温度を焼成温度とした。また結晶性か非結晶性かの判定は、焼成温度で10分間加熱された後の試料の外観を顕微鏡で観察し、結晶の析出状態から評価した。

【0028】

【発明の効果】以上のように本発明のビスマス系ガラス組成物は、PbOを含有しないため、環境問題を引き起こす心配がない。また650°C以下の温度で焼成できるため、従来のPbOを含有する低融点ガラスの代替材料として、電子部品の接着、封着、被覆等の用途に使用することが可能である。